

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

17378957

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2001291582 A2 20011019 <No. of Patents: 002>

ORGANIC EL ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD (English)

Patent Assignee: TOYOTA MOTOR CORP

Author (Inventor): KOHAMA KEIICHI

IPC: \*H05B-033/10; H05B-033/14

Derwent WPI Acc No: G 02-008015

Language of Document: Japanese

Patent Family:

| Patent No            | Kind      | Date            | Applic No            | Kind     | Date            |                |
|----------------------|-----------|-----------------|----------------------|----------|-----------------|----------------|
| <b>JP 2001291582</b> | <b>A2</b> | <b>20011019</b> | <b>JP 2000103991</b> | <b>A</b> | <b>20000405</b> | <b>(BASIC)</b> |
| <b>JP 3509693</b>    | <b>B2</b> | <b>20040322</b> | <b>JP 2000103991</b> | <b>A</b> | <b>20000405</b> |                |

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 2000103991 A 20000405

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07063944

ORGANIC EL ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

PUB. NO.: 2001-291582 [JP 2001291582 A]

PUBLISHED: October 19, 2001 (20011019)

INVENTOR(s): KOHAMA KEIICHI

APPLICANT(s): TOYOTA MOTOR CORP

APPL. NO.: 2000-103991 [JP 2000103991]

FILED: April 05, 2000 (20000405)

INTL CLASS: H05B-033/10; H05B-033/14

#### ABSTRACT

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic EL element and its manufacturing method in which a reliability of element is improved and in which an influence on the deterioration of element is suppressed by preventing the generation of short circuit.

**SOLUTION:** This organic EL element has a positive electrode, an organic EL membrane, and a negative electrode formed on a transparent substrate, and a combustible gas to prevent the short-circuit between the positive electrode and the negative electrode is contained in the organic EL membrane. As the combustible gas, oxygen gas is especially preferably used. By letting the combustible gas to be contained not in a sealing space but in the organic EL membrane, a low resistance part can be efficiently oxidized, and the deterioration of the element by the combustible gas due to an excessive combustible gas is suppressed. This organic EL element can be manufactured by the manufacturing method including a process in which a vacuum vapor deposition is carried out at combustible gas partial pressure of  $0.5 \times 10^{-4}$  to  $10 \times 10^{-4}$  Pa.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-291582

(P 2 0 0 1 - 2 9 1 5 8 2 A)

(43) 公開日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

|                            |      |            |             |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I        | ターマコード (参考) |
| H05B 33/10                 |      | H05B 33/10 | 3K007       |
| 33/14                      |      | 33/14      | A           |

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

|           |                               |            |   |
|-----------|-------------------------------|------------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2000-103991 (P 2000-103991) | (71) 出願人   | 000003207<br>トヨタ自動車株式会社<br>愛知県豊田市トヨタ町 1 番地            |
| (22) 出願日  | 平成12年 4 月 5 日 (2000. 4. 5)    | (72) 発明者   | 小浜 恵一<br>愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内                  |
|           |                               | (74) 代理人   | 100094190<br>弁理士 小島 清路                                |
|           |                               | F ターム (参考) | 3K007 AB08 AB11 AB18 CA01 CB01<br>DA01 DB03 EB00 FA01 |

(54) 【発明の名称】 有機 E L 素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 短絡の発生を防止して素子の信頼性を向上させ、かつ素子の劣化に及ぼす影響を抑えた有機 E L 素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の有機 E L 素子は、透明基板上に、陽極、有機 E L 膜および陰極が形成されており、この有機 E L 膜内には陽極と陰極との短絡を防止するための支燃性ガスが含有されていることを特徴とする。支燃性ガスとしては酸素ガスが特に好ましく用いられる。封止空間ではなく有機 E L 膜中に支燃性ガスを含有させることにより、低抵抗部分を効率よく酸化することができ、また過剰の支燃性ガスによる素子の劣化が抑えられる。この有機 E L 素子は、支燃性ガス分圧  $0.5 \times 10^{-4}$  Pa ~  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa で真空蒸着を行って有機 E L 膜を形成する工程を含む製造方法によって製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、陽極、有機EL膜および陰極が形成された有機EL素子であって、上記有機EL膜内には上記陽極と上記陰極との短絡を防止するための支燃性ガスが含有されていることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 請求項1記載の有機EL素子の製造方法であって、支燃性ガス分圧 $0.5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 10 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で真空蒸着を行うことにより上記有機EL膜を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネセンス（EL）素子およびその製造方法に関し、詳しくは、短絡の発生を防止して信頼性を向上させた有機EL素子およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】定電流駆動される有機EL素子では、陽極と陰極とが短絡すると、特定の画素が発光しなくなったり、短絡箇所が存在することにより素子の発光輝度が低下したり、さらには電流のほとんどすべてが短絡部位を流れることによって素子全体が発光しなくなったりする。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような短絡の発生を防止するため、特開平11-40346号公報には、有機EL素子を封止する気密ケース内に支燃性ガスを封入し、この支燃性ガスにより短絡部位を酸化して絶縁化する有機エレクトロルミネセンス表示素子が開示されている。しかしこの素子によると、気密ケース内の余分な支燃性ガスによって素子自体の劣化が促進されるおそれがある。

【0004】本発明の目的は、短絡の発生を防止して素子の信頼性を向上させ、かつ素子の劣化に及ぼす影響を抑えた有機EL素子およびその製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の有機EL素子は、透明基板上に、陽極、有機EL膜および陰極が形成された有機EL素子であって、上記有機EL膜内には、上記陽極と上記陰極との短絡を防止するための支燃性ガスが含有されていることを特徴とする。本発明の製造方法は、上記有機EL素子を製造する方法であって、支燃性ガス分圧 $0.5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 10 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で真空蒸着を行うことにより上記有機EL膜を形成することを特徴とする。

【0006】以下、本発明につき詳細に説明する。上記「透明基板」としては、有機EL積層体の発光による文字、図形等の視認が損なわれない程度の透明性を有する

材質からなるものを使用することができる。また、有機EL素子の表層としての形状を保持し得るだけの強度を併せ有し、かつ表面が容易に傷付かない程度の硬さを有するものが好ましい。そのような基板としては、ガラスの他、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等からなるものを使用することもできる。この透明基板は無色透明であってもよいし、適宜の色調に着色された着色透明のものであってもよい。

【0007】この透明基板上に、陽極、有機EL膜および陰極を積層して有機EL積層膜が構成される。通常は透明基板上に陽極を形成し、その上に有機EL膜および陰極をこの順で積層する。両極の間に配置される「有機EL膜」は、少なくとも発光層を備え、この発光層に加えて正孔輸送層および／または電子輸送層を有してもよく、さらに正孔注入層および／または電子注入層を有してもよい。陽極および陰極および有機EL膜を構成する材料としては、それぞれ種々の公知材料を用いることができる。これらの各層を形成する方法は、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、スパッタリング法、LB法等の方法から適宜選択すればよい。

【0008】上記「支燃性ガス」とは、気体酸化剤であって、自燃性がなく、他の物質の燃焼を助ける物質をいう。この支燃性ガスとしては、酸素ガス、一酸化二窒素ガス、オゾンガス、塩素ガス、一酸化窒素ガス、フッ素ガス、三フッ化窒素ガス、二フッ化酸素ガス、三酸化フッ化塩素ガス等が挙げられ、これらのうち一種のみを使用してもよく二種以上を併用してもよい。本発明においては酸素ガスを用いることが特に好ましい。

【0009】本発明の有機EL素子は、有機EL膜内にこの支燃性ガスを含有するものである。この支燃性ガスは、有機EL膜を構成する材料に吸着されたり、有機EL膜の隙間に閉じ込められたりして膜中に保持されている。支燃性ガスの含有量は、有機EL素子に通電した際等に両電極間の低抵抗部分を酸化することにより陽極と陰極との短絡を防止しうる量であれば特に限定されない。例えば、有機EL膜全体の体積を100体積%として、そのうち支燃性ガスを0.05～2体積%の割合で含むものとすることができ、好ましくは0.1～1体積%とすることができる。支燃性ガスの含有割合が少なすぎると、短絡防止の効果が十分に発揮されない場合がある。一方、支燃性ガスの含有割合が多すぎると、ダークスポットが発生しやすくなり、また有機EL膜の密度が低下して素子の駆動電圧が上昇する傾向にあるため好ましくない。なお、この支燃性ガスは、有機EL膜を構成する上記各層の全部に含まれてもよく、一部の層のみに含まれていてもよい。

【0010】支燃性ガスを含有する有機EL膜を製造するには、支燃性ガスの存在する雰囲気下で成膜する方法、支燃性ガスを溶解させた溶液等から有機EL膜を成

膜する方法等によればよい。このうち、支燃性ガスの存在する雰囲気下で真空蒸着を行うことにより有機EL膜を製造する方法が好ましく用いられる。この場合、真空蒸着に用いる真空槽内における支燃性ガス分圧としては $0.5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 10 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.8 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ である。支燃性ガス分圧が $0.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 未満では短絡防止の効果が十分に発揮されない場合があり、 $10 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ を超えるとダークスポットが発生しやすくなる。

【0011】本発明の有機EL素子は、通常は上記透明基板に接着剤等により固定されて上記有機EL積層膜を気密に封止する封止部材を備える。この封止空間に充填する封止ガスとしては窒素、アルゴン等の不活性ガスを使用し、支燃性ガスを実質的に含まない（封止ガス全体に対する支燃性ガスの割合が多くとも0.01体積%以下）封止ガスを充填することが好ましい。封止空間に封止部材を充填するには、封止ガス雰囲気下で封止部材を透明基板に固定する等の方法によればよい。

【0012】本発明の有機EL素子は、例えば電流密度 $10 \text{ mA/cm}^2$ で連続駆動した場合において、短絡して全体が発光しなくなるまでの時間が200時間以上（より好ましい条件では250時間以上、さらに好ましい条件では300時間以上）のものとすることができる。また、温度 $100^\circ\text{C}$ にて500時間保存した後に素子を駆動した場合において、駆動初期の非発光部（ダークエリア）の割合が面積比で10%以下（より好ましい条件では8%以下、さらに好ましい条件では5%以下）のものとすることができる。なお、用途にもよるが、通常はこの条件で保存した後に非発光部の割合が10%程度であれば実用上は問題とならない。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、実験例により本発明を更に具体的に説明する。

（実験例1）下記工程（1）～（6）により有機EL素子を製造した。

（1）ソーダ石灰ガラスからなる透明基板上にITOからなる陽極を形成した。

（2）真空蒸着に用いる真空槽内を、真空度が $0.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下になるまで真空排気した。

（3）マスフローコントローラにより流量を制御しながら真空槽内に酸素ガスを導入し、真空槽内の酸素ガス分圧が $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ となるように流量を調整した。このとき、真空槽内の気体組成は実質的に酸素ガス100体積%であった。

（4）この雰囲気下で、陽極の形成された透明基板上に、正孔注入層としての銅フタロシアニン30nm、正孔輸送層としてのN,N'-ビス（4-ジフェニルアミノ-4-パイフェニル）-N,N'-ジフェニルベンジジン（トリフェニルアミンの4量体）30nm、発光層および電子輸送層としてのアルミキノリウム錯体60nmを順次成膜した。

（5）酸素導入を止め、槽内の真空度を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下とした後に、電子注入層としてのLiF0.5nmおよび陰極としてのアルミニウム150nmを成膜した。

（6）その後、大気に曝すことなく素子を窒素ガスで封止した。この封止は、窒素ガス雰囲気中においてSUS製の封止部材を、エポキシ系の紫外線硬化型接着剤を用いて透明基板に接着することにより行った。

【0014】（実験例2、3）上記工程（2）～（4）における酸素ガス分圧を、実験例2では $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、実験例3では $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とし、その他の点については実験例1と同様にして有機EL素子を製造した。

【0015】（実験例4）上記工程（2）～（4）において酸素ガスを導入せず、真空度を $0.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ （酸素ガス分圧 $0.06 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ）とし、その他の点については実験例1と同様にして有機EL素子を製造した。

【0016】（性能評価）実験例1～4により得られた有機EL素子につき、下記の性能評価を行った。その結果を表1に示す。

①ショート発生時間：電流密度 $10 \text{ mA/cm}^2$ で有機EL素子を連続駆動し、短絡が発生して素子全体が発光しなくなるまでの時間を測定した。

②非発光部の割合：有機EL素子を $100^\circ\text{C}$ にて500時間保存した後に素子を駆動し、駆動初期における非発光部（ダークエリア）の面積比を測定した。

【0017】

【表1】

表 1

|                        | 実験例 1              | 実験例 2              | 実験例 3              | 実験例 4                 |
|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| 真空蒸着時の $\text{O}_2$ 分圧 | $2 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $3 \times 10^{-4}$ | $0.06 \times 10^{-4}$ |
| ショート発生時間               | >300時間             | >300時間             | >300時間             | 120時間                 |
| 非発光部の面積比               | 2 %                | 1 %                | 5 %                | < 1 %                 |

【0018】表1から判るように、酸素ガス分圧 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空蒸着により有機EL膜

を形成した実験例1～3の有機EL素子は、いずれも300時間以上の連続駆動によっても短絡が起こらなかつ

た。また、100℃の高温で500時間保存した後の非発光部の面積は全体に対して5%以下であり、実用上は問題のないレベルであった。一方、真空蒸着時の酸素ガス分圧が $0.06 \times 10^{-4}$  Paである実験例4の有機EL素子は、駆動開始から120時間後に短絡して全体が発光しなくなった。

【0019】

【発明の効果】有機EL素子の電極間には、電極製造時に生じた微細な突起、電極や有機EL膜の膜厚のバラツキ、製造時に混入した異物等による低抵抗部分（他の部分に比べて電流の流れやすい箇所）が存在することがあり、この低抵抗部分が短絡を引き起こしやすい。有機EL膜中に支燃性ガスを含有させた本発明の有機EL素子によると、このような低抵抗部分は電流集中のため他の部分よりも高温となることを利用して、この低抵抗部分

に支燃性ガスを反応させ、低抵抗部分の電極および／または有機EL膜の材料を酸化して絶縁体とすることにより、素子の短絡を防止することができる。これにより、有機EL素子の信頼性が向上する。

【0020】本発明の有機EL素子は、封止空間ではなく有機EL層内に支燃性ガスを含有するので、この支燃性ガスが低抵抗部分に効率よく供給され、少量の支燃性ガスによって十分な短絡防止効果を発揮することができる。このため、過剰の支燃性ガスによる素子の劣化は最小限に抑えられる。また、本発明の製造方法によると、真空蒸着時の支燃性ガス濃度をコントロールするという簡単な方法により、短絡防止に適当な量の支燃性ガスを含有する有機EL膜を備えた本発明の有機EL素子を得ることができる。